

·研究简报·

NiSO₄ 改性对聚丙烯腈原丝及其碳纤维结构与性能的影响*

张旺玺 王艳芝 王延相 蔡华苏 李木森
(山东大学材料学院碳纤维中心 济南 250061)

关键词 聚丙烯腈原丝, 改性, 结构与性能, 碳纤维

碳纤维具有高比强度、高比模量、导电、耐热、自润滑等优异的综合性能,在纤维增强复合材料中得到了广泛的应用.可制备碳纤维的前驱体有人造丝、沥青、聚丙烯腈纤维、木质素、聚乙烯纤维、聚苯并噻唑(PBO)纤维等.但大多数高强碳纤维目前仍然是由聚丙烯腈纤维制备的,同时,许多工作都集中在更进一步提高碳纤维的机械性能.特别是在我国,碳纤维质量与某些发达国家相比,还有较大的差距,急需解决的问题就是如何尽快研制出高力学性能的碳纤维.采用氨基硅氧烷、脂肪族羧酸^[1]、CuCl^[2]、KMnO₄^[3]、CoCl₂^[4]等有机或无机化学试剂对聚丙烯腈原丝进行化学处理,以改进最终碳纤维的结构与性能是一种有效的方法.国内在这方面的研究还很少.文献[1~4]中所采用的方法都是利用商业聚丙烯腈原丝在碳化前进行洗油、浸渍、洗涤烘干处理,增加了碳纤维制备的工序,同时,原丝损伤较大,在连续生产中难以适用.我们在原丝连续制备的同时采用 NiSO₄ 溶液浸渍处理聚丙烯腈纤维,本文主要研究了采用 NiSO₄ 浸渍改性后聚丙烯腈原丝及其碳纤维的结构与性能.研究表明,采用 NiSO₄ 在线浸渍改性聚丙烯腈原丝,生产工艺简单,且能有效地改进最终碳纤维的结构与性能.

1 原材料

丙烯腈(AN),工业品,齐鲁石化公司石油化工厂生产,经常压蒸馏取 76~78℃馏分.衣康酸(IA),由 Lucky Co Ltd 生产,进口分装.偶氮二异丁腈(AIBN),山东雪银化纤集团提供.溶剂二甲基亚砷(DMSO),工业品,辽宁盘锦化工厂生产. NiSO₄,化学纯.

2 聚丙烯腈(PAN)原丝的制备

AN 与 IA 两种单体、AIBN、DMSO 分别按一定配比混合,加入 10 L 不锈钢聚合釜中,在 58~60℃,氮气气氛条件下,单体浓度为 20%~23%,聚合反应 24~30 h,制得纺丝溶液,升温至 80~85℃,经脱单、脱泡、过滤再经计量后通过喷丝帽(1500 h, L/d=2:1)纺入 50%~70% DMSO 水溶液中,室温凝固成形,水洗,在 60~70℃预牵伸,沸水牵伸,改性时采用 2% NiSO₄ 水溶液在 95℃浸渍,水洗,烘干,热定型,卷绕制得 PAN 原丝.

3 热稳定化及碳化

热稳定化(预氧化)采用 PAN 原丝施加恒定负荷 0.4 g·dtex⁻¹,在自然空气气氛中,间歇热稳定化,加热时间和温度控制见表 1 和表 2.预氧化后的纤维再从 280℃经自然冷却至室温.碳化是在管式炉中进行,间歇式碳化,控制升温速率 5 K/min,从室温到 1250℃,在高纯氮气气氛中施加恒定负荷 0.2 g·dtex⁻¹.

Table 1 Stabilization process of untreated PAN precursors

Time(min)	Temperature(℃)	Length change(mm)	Color
0	25	0	White
20	120	20	Buff
30	140	20	Buff
40	150	22	Deep yellow
50	160	24	Deep yellow
60	170	25	Cocoa
70	180	26	Cocoa
80	190	27	Cocoa
90	200	27	Cocoa
100	210	28	Brown
110	220	28	Sorrel
120	230	25	Black
130	240	23	Black
160	280	22	Black

* 2000-10-11 收稿,2001-02-18 修稿;国家自然科学基金资助项目(基金号 59783002)和山东省科委资助项目(合同号 98117101)

Table 2 Stabilization process of NiSO_4 treated PAN precursors

Time(min)	Temperature($^{\circ}\text{C}$)	Length change(mm)	Color
0	25	0	Deep red
20	120	20	Deep red
30	140	21	Deep red
40	150	21	Tan
50	160	23	Tan
60	170	23	Tan
70	180	24	Tan
80	190	26	Brown
90	200	28	Brown
100	210	26	Sorrel
110	220	23	Black
120	230	23	Black
130	240	23	Black
160	280	23	Black

4 测试

对 NiSO_4 浸渍改性和未浸渍改性的 PAN 原丝采用原子吸收分析,未改性时 Ni 含量为 0,改性后 Ni 含量为 120 mg/kg.采用 Nicolet750 Magna-IR,溶液法测得原丝的红外光谱.由 DDV-II 型动态粘弹谱仪,在 35Hz 和加热速率为 2 K/min 的条件下得室温到 300 $^{\circ}\text{C}$ 下的动态模量 (E'),损耗正切 ($\text{tg}\delta$) 与温度的关系.用 CAMSCAN SERIES4 扫描电镜观察并照相改性前后原丝及其预氧丝的断面,纤维用 Y-172 型哈氏切片器制样,样品在观察前经真空喷金处理.PAN 原丝及其碳纤维的机械性能采用东华大学制 XQ-1 纤维强伸度仪测试,取 50 根纤维的平均值.

5 红外光谱结构研究

PAN 原丝用 NiSO_4 改性前后的红外光谱图的比较见图 1.波数 2240 ~ 2243 cm^{-1} 是 $\text{C}\equiv\text{N}$ 基的特征吸收峰,在 2935 ~ 2939 cm^{-1} 附近的吸收峰归因于 CH , CH_2 中 $\text{C}-\text{H}$ 的伸缩振动.不同形式的 $\text{C}-\text{H}$ 的变角振动发生在 1440 ~ 1460, 1350 ~ 1370 和 1220 ~ 1270 cm^{-1} 区间.在 1732 cm^{-1} 处的吸收峰是由于 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动,随着原丝中第二单体组分的摩尔分数的增加,该处的吸收峰强度增加^[5].可以发现, PAN 原丝经 NiSO_4 改性后,在 2340 cm^{-1} 附近出现了一个新峰,表明形成了一 $\text{C}=\text{N}-$ 共轭结构.这与 TSE-HAO KO 等人采用 KMnO_4 对 PAN 纤维进行改性所形成的一 $\text{C}=\text{N}-$ 共轭结构^[6] 相类似.

6 动态粘弹性研究

为制备高性能碳纤维, PAN 原丝须在低温空气气氛下进行热稳定化(预氧化),发生环化、氧化

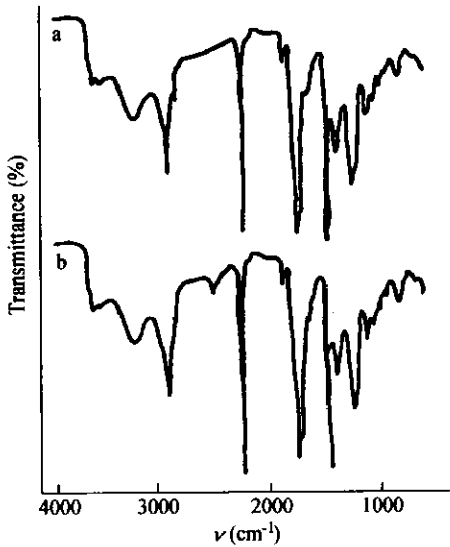


Fig. 1 IR spectra of (a) untreated PAN precursor, (b) NiSO_4 treated PAN precursor

反应形态类似石墨的梯形结构,以满足后续碳化过程的需要.在纤维热稳定化时,很多与分子运动有关的特性,如动态粘弹性发生明显的变化.图 2 是 $\text{tg}\delta$ 与温度的关系曲线.图中 β 峰归因于分子运动,其中 β_1 为晶区的分子运动, β_2 为无定形区的分子运动. Ferguson 和 Ray^[7] 曾发现随着丙烯腈-丙烯酸共聚物中丙烯酸含量的增加, β_2 峰强度增加.图中 α 峰反映了原丝热稳定化过程中环化、交联、降解反应的情况^[6,7].未改性原丝的 β_1 峰在 145 $^{\circ}\text{C}$,经 NiSO_4 改性后向高温区右移 10 $^{\circ}\text{C}$,而且,经 NiSO_4 改性后的 PAN 原丝的 α 峰出现得较早.在 190 ~ 230 $^{\circ}\text{C}$ 间峰宽而弱.可认为 PAN 原丝经 NiSO_4 改性后,预氧化、环化反应比较缓和,易于形成细密和均匀的梯形环化结构,最终导致碳纤维力学性能的提高.图 3 是动态储能模经 NiSO_4 改性后的原丝 E' 开始上升,未改性前的原丝 E' 的转变温度则为 210 $^{\circ}\text{C}$.结果表明,与未改性

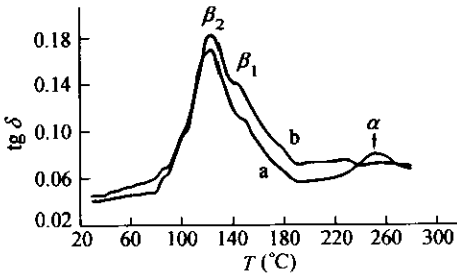


Fig. 2 Temperature dependence of loss tangent for (a) untreated PAN precursor, (b) NiSO_4 treated PAN precursor

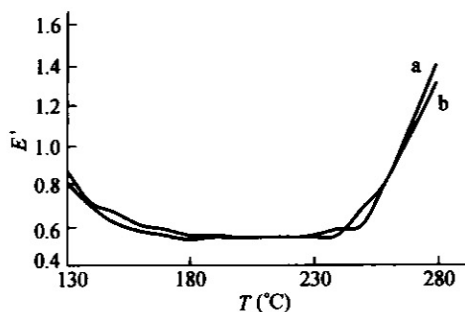


Fig. 3 Effect of temperature on E' for (a) untreated PAN precursor, (b) NiSO_4 treated PAN precursor

的 PAN 原丝相比,经 NiSO_4 改性的原丝在低温 (190°C 左右) 时环化形态梯形结构。

7 热稳定化研究

表 1 和表 2 是 PAN 原丝热稳定化过程中纤维长度和颜色随温度和时间变化,其中颜色的变化是原丝中相邻的 $-\text{C}=\text{N}-$ 侧基反应转化为 $-\text{C}=\text{N}-$ 和氧化反应的结果,产生梯形环状聚

合物链。颜色变化表明,以出现褐色 (Brown) 温度为转变点,对于未改性 PAN 原丝,衣糠酸在 PAN 纤维中引发梯形结构最快的形成温度大约在 210°C ,而经 NiSO_4 改性后的原丝梯形结构形成温度降低到 190°C ,与 NiSO_4 改性前后原丝 E' 的转变温度 (改性前 210°C , NiSO_4 改性后 190°C) 相一致。其结果是经 NiSO_4 改性后的 PAN 原丝降低了热稳定化起始的温度。

8 SEM 研究

图 4 和图 5 分别是改性前后 PAN 原丝及其相应的预氧丝的 SEM 照片。可以发现, PAN 原丝经 NiSO_4 改性后,纤维断面沟槽有减小趋势,说明结构有致密化过程。另外从 SEM 照片中可以看出,无论是 NiSO_4 改性,还是未经改性的预氧丝 SEM 中无明显的皮芯结构,说明按照前述的热稳定化工艺纤维预氧化比较充分,但同时也发现 PAN 原丝中的空洞、缺陷会在预氧丝中进一步扩大。

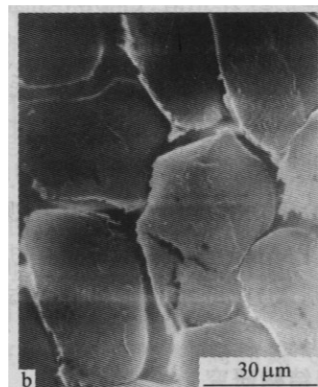
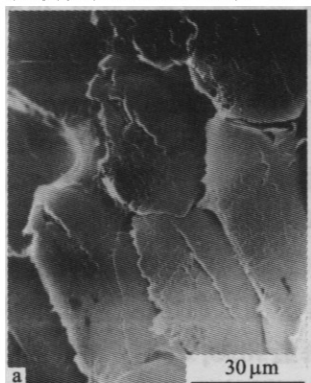


Fig. 4 SEM photographs showing cross-section morphology of (a) untreated and (b) NiSO_4 treated PAN precursors

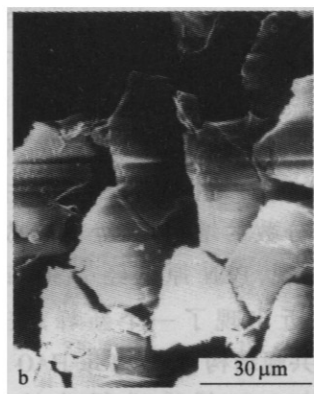
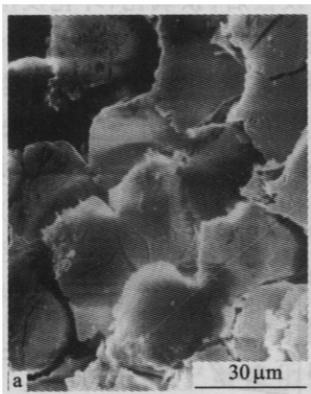


Fig. 5 SEM photographs showing cross-section morphology of stabilized fibres developed from (a) untreated and (b) NiSO_4 treated PAN precursors

Table 3 Mechanical properties of PAN precursors and resultant carbon fibres

Sample	PAN precursors		Carbon fibres	
	Tensile strength(GPa)	Young's modulus(GPa)	Tensile strength(GPa)	Young's modulus(GPa)
Untreated	0.87	7.26	2.5	197
Treated	0.89	7.32	3.2	205

9 纤维机械性能研究

表 3 是 NiSO₄ 改性前后 PAN 原丝及其碳纤维的机械性能对比. 经过 PAN 原丝在原丝生产过程中进行 NiSO₄ 改性, 原丝没有损伤, 且改性后原丝

的性能有细微的改善, 但最终使碳纤维的拉伸强度提高 20% ~ 30% 左右, 扬氏模量提高 5% ~ 10% 左右.

REFERENCES

1 Mathur R B, Mittal J, Bahl O P. Journal of Applied Polymer Science, 1993, 49: 469 ~ 476
2 Mathur R B, Gupta D, Bahl O P, Dhami T L. Fiber Science and Technology, 1978, 20: 227 ~ 234
3 Ko T H, Yieting H, Lin C H. Journal of Applied Polymer Science, 1988, 35: 631 ~ 637
4 Ko T H, Lin C H. Journal of Materials Science, 1992, 27: 2429 ~ 2436
5 Zhang Wangxi(张旺玺). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2000, (3): 287 ~ 291
6 Ko Tse-Hao, Chiranairadul Phaichit, Ting Hsing-Yie, Lin Chung-Hua. Journal of Applied Polymer Science, 1989, 37: 541 ~ 552
7 Frerguson A, Ray N G. Fibre Science and Technology, 1982, 15: 99 ~ 104

EFFECT OF NiSO₄ ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF PAN PRECURSORS AND RESULTANT CARBON FIBRES

ZHANG Wangxi, WANG Yanzhi, WANG Yanxiang, CAI Huasu, LI Musen
(College of Materials , Shangdong University , Jinan 250061)

Abstract Free-radical solution copolymerization of itaconic acid and acrylonitrile was carried out in DMSO at 58 ~ 60℃ using azodiisobutyronitrile as initiator. The resulting polymerization solution was spun to form PAN precursors of carbon fibres. The precursors were treated with NiSO₄ aqueous solution at 95℃ on line. The structure and properties of untreated and treated PAN precursors and resultant carbon fibres were characterized by IR, SEM, dynamic viscoelasticity study, stabilization process and so on. It was suggested that carbon fibres developed from modified PAN fibres showed an improvement in tensile strength by about 20% ~ 30% and Young's modulus by about 5% ~ 10% .

Key words PAN precursor, Modification, Structure and properties, Carbon fibre